



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C09B 29/00

Zgłoszono: 10.09.80 (P. 226714)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 24.07.81

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983



Twórcy wynalazku: Jan Kraska, Wiesław Cherasko, Janusz Pawelec, Zygmunt Boruszcza

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pigmentów azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pigmentów azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę cyjanową albo aminokarbonylową, Y oznacza atom wodoru lub chloru, B oznacza bezpośrednie wiązanie grupy azowej z pierścieniem benzenowym benzimidazolonu względnie chinoksalino- bądź chinazolinodionu albo grupę p-fenilenokarbonylo- bądź -sulfonyloiminową, a Z oznacza grupę iminową albo grupę iminokarbonylową, związaną z pierścieniem benzenowym benzimidazolonu względnie chinoksalino- bądź chinazolinodionu za pośrednictwem grupy iminowej albo grupy karbonylowej.

Sposobem według wynalazku sprzęga się zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, z pochodną pirydonu-2 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a uzyskany pigment po jego wyodrębnieniu ze środowiska po reakcji sprzęgania, poddaje się obróbce termicznej. Reakcję sprzęgania prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym w temperaturze 10–15°C, w obecności środka powierzchniowo-czynnego stanowiącego produkt polikondensacji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi albo mieszaninę eterów alkilofenoksypolioksyetylenowych bądź mieszaninę olejów metylosilikonowych. Obróbkę termiczną pigmentu prowadzi się w wysokowrzącym rozpuszczalniku organicznym- takim, jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, trójchlorobenzen, nitrobenzen, glikol etylenowy lub N,N-dwumetyloformamid.

Otrzymuje się wysokotrwałe czerwone, pomarańczowe i żółte pigmenty do barwienia tworzyw sztucznych i gumy oraz do wyrobu farb i lakierów, odznaczające się wysokimi odpornościami na światło i migrację.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. Do zawiesiny 7,5 części 5-aminobenzimidazolonu-2 w 200 częściach wody z lodem, zawierającej 30 części 30% kwasu solnego, wkrapla się roztwór 3,9 części azotynu sodowego w 20 częściach wody, po czym miesza się masę reakcyjną w ciągu 2 godzin w temperaturze 0–5°, a następnie usuwa niewielki nadmiar kwasu azotawego za pomocą 0,1 części mocznika. Otrzymany roztwór związku dwuazoniowego przesącza się i wkrapla do przygotowanego uprzednio roztworu 7,5 części 3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 w 300 częściach wody z dodatkiem 12 części 30% roztworu ługu sodowego, 2 części octanu sodowego i 0,2 części mieszaniny eterów alkilofenoksypolioksyetylenowych. Po zakończeniu wkrapiania miesza się masę poreakcyjną w ciągu 1 godziny, a następnie ogrzewa do temperatury 90°, odsącza

wytrącony pigment i przemywa wodą do $\text{pH} = 7$. Postęp pigmentu poddaje się w ciągu 2 godzin obróbce termicznej w 240 częściach chlorobenzenu w temperaturze $120\text{--}130^\circ$, po czym odsącza się pigment, przemywa 50 częściami etanolu i suszy w temperaturze $40\text{--}60^\circ$. Otrzymuje się 10 części czerwonego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się doskonałymi odpornościami na światło i rozpuszczalniki organiczne oraz migrację.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast wymienionej w tym przykładzie ilości 5-aminobenzimidazolonu-2 9 części 5-amino-7-chlorobenzimidazolonu-2 i prowadząc obróbkę termiczną otrzymanego pigmentu w 240 częściach o-dwuchlorobenzenu w temperaturze $140\text{--}150^\circ$. Uzyskuje się 11 części pomarańczowego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się doskonałymi odpornościami na światło, migrację i rozpuszczalniki organiczne.

Przykład III. 9,1 części 7-amino(1H, 4H)-chinoksalinodionu-2,3 dodaje się w temperaturze 20° do roztworu kwasu nitrozylosiarkowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 3,75 części azotynu sodowego w 75 częściach 96% kwasu siarkowego, po czym miesza się masę reakcyjną w ciągu 1 godziny, a następnie wylewa do 250 części wody z lodem. Nadmiar kwasu azotawego cofa się przez dodanie do masy poreakcyjnej 5 części mocznika, a nadmiar kwasu siarkowego — przez dodanie do tej masy 70 części 30% ługu sodowego. Otrzymany roztwór związku dwuazoniowego wkrapla się następnie do przygotowanego uprzednio roztworu 7,5 części 3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 w 300 częściach wody z dodatkiem 15 części 30% roztworu ługu sodowego, 2 części octanu sodowego i 0,2 części emulsji wodnej mieszaniny olejów metylosilikonowych i miesza masę reakcyjną w ciągu 1 godziny w temperaturze $10\text{--}15^\circ$, a następnie ogrzewa do temperatury 90° , odsącza wytrącony pigment i przemywa wodą do $\text{pH} = 7$. Pastę pigmentu poddaje się w ciągu 2 godzin obróbce termicznej w 240 częściach nitrobenzenu w temperaturze $150\text{--}160^\circ$ po czym odsącza się pigment, przemywa 50 częściami etanolu i suszy w temperaturze $40\text{--}60^\circ$. Otrzymuje się 12 części czerwonego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się bardzo dobrymi odpornościami na światło, migrację i rozpuszczalniki organiczne.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie III, stosując zamiast wymienionej w tym przykładzie ilości 3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 6,3 części 4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 i prowadząc obróbkę termiczną otrzymanego pigmentu w ciągu 2 godzin w 240 częściach glikolu etylenowego w temperaturze $140\text{--}150^\circ$. Otrzymuje się 10 części żółtego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się bardzo dobrymi odpornościami na rozpuszczalniki organiczne i migrację.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie III, stosując zamiast wymienionej w tym przykładzie ilości 3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 8,4 części 3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2. Otrzymuje się 11 części pomarańczowego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się bardzo dobrymi odpornościami na światło i migrację.

Przykład VI. 3,64 części 6-amino(1H,3H)chinazolinodionu-2,4 dodaje się w temperaturze 20° do roztworu kwasu nitrozylosiarkowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 1,5 części azotynu sodowego w 30 częściach 96% kwasu siarkowego, po czym miesza się masę reakcyjną w ciągu 1 godziny, a następnie wylewa do 100 części wody z lodem. Nadmiar kwasu azotawego cofa się przez dodanie do masy poreakcyjnej 0,2 części mocznika, a nadmiar kwasu siarkowego — przez dodanie do tej masy 30 części 30% ługu sodowego. Oddzielnie przygotowuje się roztwór 3 części 3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 w 160 częściach wody z dodatkiem 6 części 30% ługu sodowego. Przygotowane opisanymi wyżej sposobami roztwory związku dwuazoniowego i składnika biernego wkrapla się równocześnie, z jednakową szybkością, przy intensywnym mieszaniu w temperaturze $10\text{--}15^\circ$ do roztworu buforu octanowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 2 części octanu sodowego i 0,1 części kwasu octowego w 200 częściach wody z dodatkiem 0,1 części produktu kondensacji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi, po czym miesza się całość w ciągu 0,5 godziny bez ogrzewania, a następnie ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 90° . Wydzielony pigment odsącza się i przemywa wodą. Pastę pigmentu poddaje się w ciągu 1 godziny obróbce termicznej w 120 częściach N,N-dwumetyloformamidu w temperaturze 150° , po czym odsącza się pigment w temperaturze 80° , przemywa 50 częściami metanolu i suszy w temperaturze 40°C . Otrzymuje się 6 części pomarańczowego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się doskonałymi odpornościami na światło, migrację i rozpuszczalniki organiczne.

Przykład VII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast określonej w tym przykładzie ilości 5-aminobenzimidazolonu-2 4 części 7-amino-5-chloro(1H,4H)chinoksalinodionu-2,3 i prowadząc obróbkę termiczną otrzymanego pigmentu w ciągu 2 godzin w 240 częściach trójchlorobenzenu. Uzyskuje się 14 części czerwonego pigmentu o temperaturze topnienia powyżej 360° , odznaczającego się bardzo dobrymi odpornościami na światło, rozpuszczalniki organiczne i migrację.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast określonej w tym przykładzie ilości 5-aminobenzimidazolonu-2 14 części 5-(4-aminofenylokarbonyloimino)-benzimidazolo-

nu-2, a zamiast mieszaniny eterów alkilofenoksypolioksyetylenowych — mieszaninę olejów metylosilikonowych. Otrzymuje się 18 części czerwonego pigmentu o dobrych odpornościach na światło, rozpuszczalniki organiczne i migrację.

Przykład IX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując zamiast określonej w tym przykładzie ilości 5-aminobenzimidazolonu-2 15 części 5-(4-aminofenylosulfonyloimino)-benzimidazolonu-2 i prowadząc obróbkę termiczną otrzymanego pigmentu w 200 częściach N,N-dwumetyloformamidu w ciągu 2 godzin w temperaturze 140°. Uzyskuje się 18 części czerwonego pigmentu o bardzo dobrych odpornościach na światło i migrację.

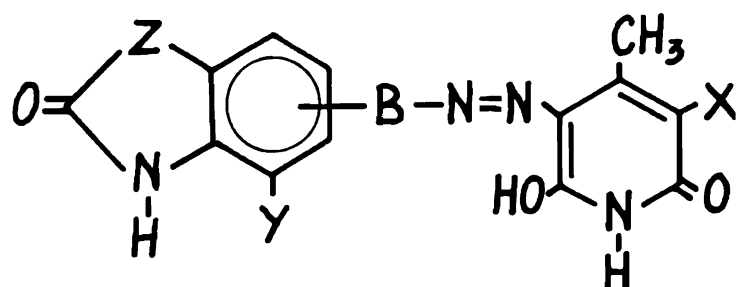
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pigmentów azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę cyjanową, albo aminokarbonylową, Y oznacza atom wodoru lub chloru, B oznacza bezpośrednio wiązanie grupy azowej z pierścieniem benzenowym benzimidazolonu względnie chinoksalino- bądź chinazolinodionu albo grupę p-fenyleneokarbonylo- bądź -sulfonyloiminową, a Z oznacza grupę iminową albo grupę iminokarbonylową, związaną z pierścieniem benzenowym benzimidazolonu względnie chinoksalino- bądź chinazolinodionu za pośrednictwem grupy iminowej albo grupy karbonylowej, **znamienny tym, że** zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, sprzęga się z pochodną pirydonu-2 o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a uzyskany pigment po jego wyodrębnieniu ze środowiska po reakcji sprzęgania, poddaje się obróbce termicznej.

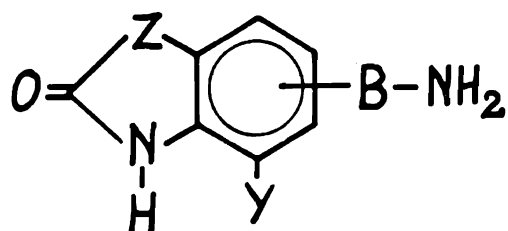
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że** reakcję sprzęgania prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym w temperaturze 10–15°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym, że** reakcję sprzęgania prowadzi się w obecności środka powierzchniowo-czynnego stanowiącego produkt polikondensacji formaldehydu z kwasami naftalenosulfonowymi albo mieszaninę eterów alkilofenoksypolioksyetylenowych bądź mieszaninę olejów metylosilikonowych.

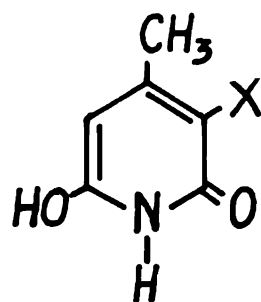
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym, że** obróbkę termiczną prowadzi się w wysokowrzącym rozpuszczalniku organicznym — takim, jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, tróchlorobenzen, nitrobenzen, glikol etylenowy lub N,N-dwumetyloformamid.



wzór 1



wzór 2



wzór 3